

⑩ 日本国特許庁 (JP)

⑪ 特許出願公開

⑫ 公開特許公報 (A) 昭61-213204

| | | | |
|------------------------|------|---------|-----------------------|
| ⑬ Int.Cl. ⁴ | 識別記号 | 序内整理番号 | ⑭ 公開 昭和61年(1986)9月22日 |
| C 08 F 2/48 | | 7102-4J | |
| 20/20 | | 8319-4J | |
| // C 09 D 3/727 | | 6516-4J | |
| 5/00 | 102 | | |
| D 21 H 1/40 | | 7199-4L | 審査請求 未請求 発明の数 1 (全4頁) |

⑮ 発明の名称 紫外線硬化樹脂組成物

⑯ 特願 昭60-55234

⑰ 出願 昭60(1985)3月19日

⑱ 発明者 渡辺 隆 司 岩国市飯田町2-5-18

⑲ 発明者 久保 元 伸 岩国市昭和町2-18-8-204

⑳ 出願人 山陽国策バルブ株式会社 東京都千代田区丸の内1丁目4番5号

㉑ 代理人 弁理士 箕浦 清

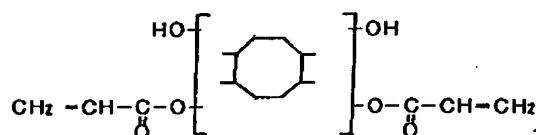
明細書

1. 発明の名称

紫外線硬化樹脂組成物

2. 特許請求の範囲

(1) ベースレジン、反応性希釈剤および光重合開始剤を主成分とし、紫外線を照射することによって皮膜を形成させるための紫外線硬化樹脂組成物において、反応性希釈剤の一部または全部として下記化学式で表わされる2,5(または6)-ジヒドロキシ-1,6(または5)-シクロオクタニル-2-プロペノエート



を配合したことを特徴とする紫外線硬化樹脂組成物。

3. 発明の詳細な説明

A. 産業上の利用分野

本発明は紫外線で硬化する樹脂組成物に関するものであり、さらに詳しくは各種基材、特に紙および金属に対する接着性と硬度の優れた紫外線硬化樹脂組成物に関するものである。

B. 従来の技術

近年、紫外線などの活性エネルギー線の照射によって硬化する、いわゆる活性エネルギー線硬化型樹脂組成物は、無溶剤、省エネルギー、低温での高速硬化など種々の利点から各種プラスチック、金属、紙などの塗装、印刷などに工業的に利用されつつある。

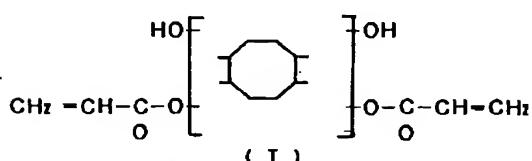
C. 発明が解決しようとする問題点

このような目的に用いられる紫外線硬化樹脂組成物は一般に(イ)ベースレジン、(ロ)反応性希釈剤、(ハ)光重合開始剤を主成分として形成されている。(イ)のベースレジンはアレボリマーまたはオリゴマーとも呼ばれるものであり、エチレン性不飽和基を分子中に少なくとも1ヶ所有する化合物である。このものは常温

下では極めて粘性の大きい液体である場合が多く、そのままでは硬化速度が小さいという性質を有している。このような性質は基材への施工および硬化に際し、作業性の点で著しい困難をもたらすので、この点を改良するため(ロ)の反応性希釈剤と呼ばれる適合性モノマーが配合して使用される。このものには希釈剤、すなわち配合することによる減粘効果、および硬化促進という2つの性能が要求される。一般には後者の性能に対する要求を満たすために多官能のアクリレートすなわちトリメチロールアロバントリアクリレート、ジエチレングリコールジアクリレート、ネオペンチルグリコールジアクリレート、1,6-ヘキサンジオールジアクリレートなどが用いられる。しかしながらこのような多官能の反応性希釈剤を使用した場合には急激に硬化するため皮膜に残留应力が発生し、かつ硬化皮膜が脆いため密着性が低下することが知られていた。

他方、樹脂硬化物に密着性を賦与するために

ロベノエートを従来の反応性希釈剤に代えて、または併用することによって上記の目的を達成できることを見出し、本発明を完成するに至った。



上記の化学式で示される化合物(I)【以下これを単に化合物(I)と略記する】は文献未記載の新規化合物であり、本発明は化合物(I)を有効成分として配合した紫外線硬化樹脂組成物を提供するものである。

E. 作用

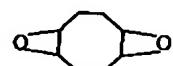
本発明で配合される化合物(I)は対応するエポキサイド即ち下記化学式(II)で表わされる1,2,5,6-ジエポキシシクロオクタンにアクリル酸を反応させてエステル化することによって有利に製造できる。

2-ヒドロキシエチルアクリレート、2-ヒドロキシプロピルアクリレート、2-ヒドロキシプロピルアクリレートなどの2-ヒドロキシアクリレート類を配合する方法が従来から行なわれている。しかしながらこれらの单官能ヒドロキシアクリレート類を用いた場合には密着性の賦与には効果があるものの、同時に皮膜の柔軟化と硬度の低下をもたらすという重大な欠点が知られている。

D. 困難点を解決するための手段

このような背景のもとに、本発明者は紫外線を照射して硬化せしめるアクリル樹脂系について硬化速度を低下させることなく、上述の欠陥を解消し、同時に基材に対してすぐれた密着性と硬度を有する紫外線硬化樹脂組成物を開発することを目的に観察研究を行なった。

その結果、反応性希釈剤として下記の化学式で示される多官能ヒドロキシアクリレート(I)すなわち2,5(または6)ークヒドロキシ-1,6(または5)シクロオクタンジイルジ-2-ブ



(II)

本発明においてベースレクンは重合できるエチレン性不飽和基を有すればよいが、例えば代表的なものとして(a)多価アルコールと多価カルボン酸およびエチレン性不飽和モノカルボン酸との縮合オリゴメリゼーションによって得られるポリエステル系多価ビニル化合物、(b)多価エポキシ化合物にエチレン性不飽和カルボン酸を付加させたエポキシ系多価ビニル化合物、(c)多価イソシアネートと水酸基含有エチレン性不飽和單量体を付加反応させたポリウレタン系多価ビニル化合物などを挙げることができる。

これらの化合物を単独または2種類以上混合して用いることも可能である。

本発明において光重合開始剤としてはベンゾフェノン、アセトフェノン、ベンズル、O-ベ

特開昭61-213204 (3)

ンゾイルー安息香酸、O-ベンゾイルー安息香酸メチルなど紫外線の照射によってラクカルを発生するタイプの公知の開始剤から任意に選択して使用することが可能である。

F. 実施例

次に実施例と比較例によって本発明の内容をさらに具体的に説明する。なお、本実施例によって本発明が制限されるものではない。実施例、比較例中の“部”は重量部である。

尚参考までに化合物(I)の製造例を示すと次の通りである。

製造例

1,2,5,6-ジエボキシシクロオクタン(II)
210g, D-メトキシフェノール13.5g, 2-エチル-4-メチルイミダゾール4gをトルエン300gに溶解させたものを攪拌下に還流させ、アクリル酸324gを2時間にわたりて滴下した。滴下終了後さらに1時間反応させた後冷却した。反応混合物を炭酸ナトリウム飽和水溶液で中和した後、酸和食塩水でアルカリ性を示さなくなるまで洗

浄した。溶剤を減圧下に留去したところ沸点110°C / 1mmHgの無色液体(I)237gが得られた。

(実施例1)

以下の配合で紫外線硬化樹脂組成物①を製造した。

| | |
|---|-----|
| ・不飽和ポリエステル [XQ-3863Q、マレイン酸-ブロビングリコール系、融点18.5°C KOH/g、三井東圧化学製造] | 50部 |
| ・化合物(I) | 20部 |
| ・トリプロビングリコールジアクリレート | 17部 |
| ・ジエチルアミノエチルメタアクリレート | 7部 |
| ・O-ベンゾイル安息香酸メチル | 6部 |

100部

組成物①を脱脂処理した軟質鋼板に、塗布膜厚が20μになる量をバーコータで塗布し、高圧水銀灯(120W/cm)で高さ10cmの位置より約3秒間紫外線を照射して硬化させた。この塗膜の特性は表1に示した。

(実施例2)

(比較例2)

実施例2の組成物において、化合物(I)を2-ヒドロキシプロピルアクリレートに置き換えた以外は、すべて実施例2と同様に実施し、得られた塗膜の特性を表1に示した。

(比較例3)

実施例1の組成物において、化合物(I)をトリエチレングリコールジアクリレートに置き換えた以外は、すべて実施例1と同様に実施し、得られた塗膜の特性を表1に示した。

(比較例4)

実施例2の組成物において、化合物(I)を1,6-ヘキサンジオールジアクリレートに置き換えた以外は、すべて実施例2と同様に実施し、得られた塗膜の特性を表1に示した。

G. 発明の効果

表1の結果から、化合物(I)を配合することにより硬化性をそこなうことなく密着性の鋼板な向上が認められ、本発明の有効性は明らかである。

以下の配合で紫外線硬化樹脂組成物②を製造した。

| | |
|--|-----|
| ・オリゴエステルアクリレート(商品名:アロニックスM-6100 東亜合成化学工業製) | 50部 |
| ・化合物(I) | 20部 |
| ・トリメチロールプロパントリアクリレート | 10部 |
| ・ネオベンチルグリコールジアクリレート | 10部 |
| ・ジエチルアミノエチルメタアクリレート | 6部 |
| ・O-ベンゾイル安息香酸メチル | 4部 |

100部

組成物②を化粧箱用原紙に硬化膜が5μになるよう塗布し、実施例1で使用したのと同じ高圧水銀灯を用い、約2秒間紫外線を照射して硬化させた。この塗膜の特性は表1に示した。

(比較例1)

実施例1の組成物において、化合物(I)を2-ヒドロキシ-3-フェノキシプロピルアクリレート(商品名:M-600A、共栄社油脂製)に置き換えた以外は、すべて実施例1と同様に実施し、得られた塗膜の特性を表1に示した。

特開昭61-213204(4)

手続補正書(自発)

昭和60年7月10日

特許庁長官 永井 達也



表 1

| | 実施例 | | 比較例 | | | | |
|----------------|-------------|-------------|-------------|-------------|--------|--------|--|
| | 1 | 2 | 1 | 2 | 3 | 4 | |
| 密着性 (基盤目地組) | 100 /100 | 100 /100 | 100 /100 | 100 /100 | 75/100 | 80/100 | |
| 鉛筆硬度 | 5H | 5H | 2H | 2H | 4H | 4H | |
| 硬化性 | ○ | ○ | ○ | ○ | ○ | ○ | |

硬化性: フィンガータックの有無でテストした。

- : 全くなし
- △: ややタック有
- ×: 表面未硬化

1. 事件の表示

昭和60年 特許願 第55234号

2. 発明の名称

紫外線硬化樹脂組成物

3. 補正をする者

事件との関係 特許出願人

住所 東京都千代田区丸の内1-4-5

名称 (234) 山陽国策パルプ株式会社

4. 代理人

住所 東京都千代田区神田北乗物町16番地
宇101 英ビル3階

電話 (252) 6619(代)

氏名 (6348) 弁理士 寺浦 順

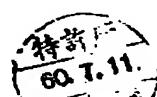


5. 補正の対象

明細書の発明の詳細な説明の項

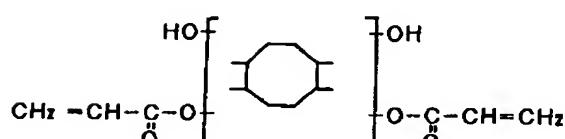
6. 補正の内容

別紙の通り



補正の内容

1. 明細書第5頁5行目の化学式を次の如く訂正。



(I)

2. 同第6頁末行～第7頁1行目、第7頁1行目、

第8頁13行目、第9頁9行目に

「O-ベンゾイル」とあるを

夫々

「O-ベンゾイル」と訂正。